

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-062405

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.

G02B 1/11  
 B32B 7/02  
 G02B 1/10  
 G09F 9/00  
 H01B 5/14  
 H01J 29/89  
 H05K 9/00

(21)Application number : 2000-250467

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

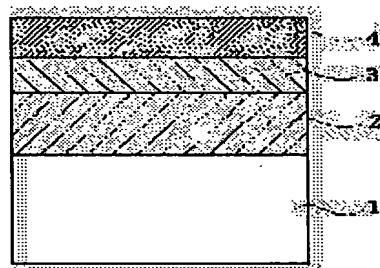
(22)Date of filing : 22.08.2000

(72)Inventor : YAMADA TSUKASA

**(54) ANTIREFLECTION TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE LAMINATE AND IMAGE DISPLAY WITH THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an antireflection transparent electrically conductive laminate stickable to a face panel and excellent in mechanical characteristics as well as in antistatic performance, electromagnetic wave shielding property, antireflection performance, antifouling property and productivity.

**SOLUTION:** The antireflection transparent electrically conductive laminate has a structure including a transparent electrically conductive layer with particles comprising one or more metals on a transparent substrate of  $\geq 1$  mm thickness and a transparent coating layer formed on the outside of the transparent electrically conductive layer and having a refractive index different from that of the transparent electrically conductive layer. An image display with the laminate is provided.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

**BEST AVAILABLE COPY**

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The acid-resisting transparent conductive layered product characterized by consisting of a configuration containing the tapetum lucidum layer which is formed on a transparence base material with a thickness of 1mm or more in the transparence conductive layer which has the particle which consists of at least one or more sorts of metals, and the outer layer of this transparence conductive layer, and has the refractive index of this transparence conductive layer, and a different refractive index.

[Claim 2] The acid-resisting transparent conductive layered product according to claim 1 whose transparence base material is a glass plate.

[Claim 3] The acid-resisting transparent conductive layered product according to claim 1 whose transparence base material is an acrylic board.

[Claim 4] The acid-resisting transparent conductive layered product which consists of a configuration containing the tapetum lucidum layer which is formed on a transparence base material with a thickness of 1mm or more in a rebound ace court layer and the transparence conductive layer which has the particle which consists of at least one or more sorts of metals, and the outer layer of this transparence conductive layer, and has the refractive index of this transparence conductive layer, and a different refractive index.

[Claim 5] The acid-resisting transparent conductive layered product according to claim 4 whose transparence base material is an acrylic board.

[Claim 6] There is no claim 1 from which the tapetum lucidum layer formed in the outer layer of this transparence conductive layer is obtained according to bridge formation of a polyfunctional polymerization nature compound, and it is the acid-resisting transparent conductive layered product of one publication 5 either.

[Claim 7] There is no claim 4 whose polyfunctional polymerization nature compound which constitutes a rebound ace court layer and a tapetum lucidum layer is the same compound, and it is the acid-resisting transparent conductive layered product of one publication 6 either.

[Claim 8] There is no claim 1 containing the compound with which this tapetum lucidum layer prepared as an outermost layer contains a fluorine and/or silicon, and it is the acid-resisting transparent conductive layered product of one publication 7 either.

[Claim 9] There is no claim 1 by which the binder was formed in the transparence conductive layer prepared on the transparence base material and the opposite side, and it is the acid-resisting transparent conductive layered product of one publication 8 either.

[Claim 10] On an image display side, they are claim 1 thru/or the image display device which formed [ one ] the acid-resisting transparent conductive layered product of a publication 9 either.

[Claim 11] The image display device according to claim 10 whose image display device is a cathode-ray tube display.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the acid-resisting transparent conductive layered product excellent in the outstanding antistatic effectiveness, an electromagnetic wave shielding effect, the acid-resisting effectiveness, a mechanical characteristic, and antifouling property.

[0002]

[Description of the Prior Art] Dust adheres with static electricity generated in a face panel side, visibility falls, and also the cathode-ray tube used as TV Braun tube or a computer display, a plasma display, etc. radiate an electromagnetic wave, and have troubles, such as having a bad influence on a perimeter. Moreover, the acid-resisting function is needed with flat-ization of a cathode-ray tube etc. Moreover, a face panel side has the problem which an abrasion tends to generate by a hand's touching or removing dirt.

[0003] Although the method of making a conductive layer form conductive metallic oxide, such as metals, such as silver, or ITO, in a face panel side directly by vacuum evaporation, a spatter, etc. for the purpose of electrification prevention, electromagnetic wave electric shielding, and acid resisting was proposed, vacuum processing and high temperature processing were required for film formation, the manufacturing cost became expensive and the problem was in productivity.

[0004] Moreover, although the method of forming the conductive thin film of the spreading method by the sol-gel method was also proposed (140 National Technical Reports, such as Hanyu No. 90 (1994)), high temperature processing is required, and the laminating to a plastic film [which is a transparency base material], and rebound ace court top had the problem to which the material which can be used as a base material will be limited, when deterioration of a base material took place.

[0005] Although the transparent conductive coating which distributed a conductive oxide particle and colloid was also proposed (JP,6-344489,A, JP,7-268251,A), there was a problem that the conductivity of the obtained transparent conductive layer was low.

[0006] Furthermore, in order to raise conductivity, the transparency electric conduction film which consists of a metal particle has come (JP,63-160140,A, JP,9-55175,A) to be proposed. Moreover, the approach of forming the low reflective transparency electric conduction film is proposed by applying acid-resisting coatings, such as a tetra-ethoxy silane, on the transparency electric conduction film (JP,10-142401,A). The problem that mechanical strength is weak, and acid-resisting coatings, such as a tetra-ethoxy silane, need elevated-temperature heat treatment of long duration only by applying a metal particle on a transparency base material, the problem to which use of a transparency base material will be restricted produced the laminating of the acid-resisting layer by the sol-gel method, and there was a problem that it could only perform applying to a glass face panel directly, by the formation approach of the above-mentioned low reflective transparency electric conduction film.

[0007] Then, the method of sticking that by which plant-and-equipment investment formed the thin film in the base material to the approach it is large and high temperature processing makes a direct paint film form in a required face face of panel is also proposed (National Technical Report(s), such as \*\*, 42, No.3 (1996)264-268).

[0008] About conductive metallic oxide, such as ITO, it is an approach of making a conductive layer forming by vacuum evaporation, a spatter, etc., the formation approach of these thin films needed vacuum processing for film formation, the manufacturing cost became expensive and the problem was in productivity.

[0009] The transparency conductive layer which has the particle which consists of at least one or more sorts of metals on a transparency base material in order to solve these technical problems, Although the low reflective transparent conductive layered product which consists of a configuration containing at least one-layer tapetum lucidum layer which is formed in the outer layer of this transparency conductive layer, and has the refractive index of this transparency conductive layer and a different refractive index, and the stain-proofing barrier formed in the outermost layer has been developed Still, the property in connection with surface hardness, such as a mechanical characteristic, especially a pencil scratch test, was not enough. When the dust and dirt adhering to face panel front faces used as TV Braun tube or a computer display, such as a cathode-ray tube and a plasma display, were wiped off, or it is hard and a front face is ground, it happens that a blemish occurs.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the possible acid-resisting transparent conductive layered product of being made in order to solve the above-mentioned technical problem, and sticking on the face panel which was excellent also in the mechanical characteristic in addition to antistatic nature, electromagnetic wave electric shielding nature, acid resistibility, antifouling property, and productivity.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The transparency conductive layer which has the particle to which the above-mentioned technical problem consists of at least one or more sorts of metals on the transparency base material of the thickness beyond (1) 1mm, The acid-resisting transparent conductive layered product characterized by consisting of a configuration containing the tapetum lucidum layer which is formed in the outer layer of this transparency conductive layer, and has the refractive index of this transparency conductive layer, and a different refractive index, (2) An acid-resisting transparent conductive layered product given in (1) whose a transparency base material is a glass plate, (3) The transparency conductive layer which has the particle to which it consists of a rebound ace court layer and at least one or more sorts of metals on an acid-resisting transparent conductive layered

product given in (1) whose a transparence base material is an acrylic board, and the transparence base material of the thickness beyond (4)1mm, The acid-resisting transparent conductive layered product which consists of a configuration which is formed in the outer layer of this transparence conductive layer, and contains the tapetum lucidum layer of the refractive index of this transparence conductive layer, and a different refractive index, (5) An acid-resisting transparent conductive layered product given in (4) whose a transparence base material is an acrylic board, (6) -- (1) from which the tapetum lucidum layer formed in the outer layer of this transparence conductive layer is obtained according to bridge formation of a polyfunctional polymerization nature compound thru/or (5) -- the acid-resisting transparent conductive layered product of any one publication -- (7) -- (4) whose polyfunctional polymerization nature compound which constitutes a rebound ace court layer and a tapetum lucidum layer is the same compound thru/or (6) -- the acid-resisting transparent conductive layered product of any one publication -- (8) -- (1) containing the compound with which this tapetum lucidum layer prepared as an outermost layer contains a fluorine and/or silicon thru/or (7) -- the acid-resisting transparent conductive layered product of any one publication -- (9) -- (1) by which the binder was formed in the transparence conductive layer prepared on the transparence base material, and the opposite side thru/or (8) -- the acid-resisting transparent conductive layered product of any one publication -- (10) On an image display side, it turns out that (1) thru/or the image display device which formed [ any / one ] the acid-resisting transparent conductive layered product of a publication and (9) (11) image display device are solved more by the image display device given in (10) which is a cathode-ray tube display, and results at this invention.

[0012] by laminating the acid-resisting transparence electric conduction layered product of this invention directly on front faces used as TV Braun tube or a computer display, such as a cathode-ray tube and a plasma display, compared with the approach of applying a direct conductive film etc. to the formation technique of the conventional conductive film using PVD or a CVD method, a face panel, etc., a facility and a process can be boiled markedly, it can be simplified and it becomes possible further to raise a surface mechanical characteristic, especially the resistance over a pencil scratch test. Moreover, it is possible to improve the surface mechanical characteristic of a liquid crystal display and a reflection property by pasting this layered product together directly to a liquid crystal display.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Since the laminating of the transparence conductive layer which consists of a metal particle is carried out, this layered product is conductivity, can intercept effectively the electromagnetic wave radiated from a cathode-ray tube etc., and can reduce the reflected light from the outside by the acid-resisting layer further while electrification is prevented. The dirt of a layered product can be prevented by the stain-proofing barrier prepared in the outermost layer.

[0014] As a transparence substrate used for this invention, it is desirable to use a glass plate. Or it is also desirable to use a brass tic film. For the example of the polymer which forms plastic film cellulose ester (an example, triacetyl cellulose, and diacetyl cellulose --) Cellulose propionate, a butyryl cellulose, an acetyl-propionyl cellulose, a nitrocellulose, a polyamide, a polycarbonate, and polyester (an example --) Polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, Polly 1, 4-cyclohexane dimethylene terephthalate, Polyethylene -1, 2-JIFENOKISHI ethane -4, a 4'-dicarboxy rate, Polybutylene terephthalate, polystyrene (an example, syndiotactic polystyrene), Polyolefine (an example, polypropylene, polyethylene, the poly methyl pentene), polysulfone, polyether sulphone, polyarylate, polyether imide, polymethylmethacrylate, and a polyether ketone are contained. Also in these, triacetyl cellulose, a polycarbonate, and polyethylene terephthalate are desirable. As for the light transmittance of a transparence base material, it is desirable that it is 80% or more, and it is still more desirable that it is 86% or more. As for Hayes of a transparence base material, it is desirable that it is 2.0% or less, and it is still more desirable that it is 1.0% or less. As for the refractive index of a transparence base material, it is desirable that it is 1.4 thru/or 1.7.

[0015] The thickness of this transparence base material has 1 desirablenmm or more from a viewpoint of damage resistance. It is 1-10mm in thickness more preferably. Since cost increases while light transmittance will fall, if too thick, it is not desirable. This transparence base material may be colored or vapor-deposited by the request, and may contain the ultraviolet ray absorbent. Furthermore, surface treatment can be performed to one side or both sides by the oxidation style, an irregularity-ized method, etc. a request in order to raise adhesion with the layer prepared in the front face. As the above-mentioned oxidation style, corona discharge treatment, glow discharge processing, chromate treatment (wet), flame treatment, hot blast processing, ozone, UV irradiation processing, etc. mention, for example, and it is \*\*\*\*. Furthermore, the above under coat can be prepared further. As a material of an under coat, water-soluble polymers, such as copolymers, such as a vinyl chloride, a vinylidene chloride, a butadiene, acrylic ester (meta), and vinyl ester, or a latex, and gelatin, etc. are mentioned.

[0016] A rebound ace court layer has the function which gives damage resistance to a transparence base material. A rebound ace court layer includes the bridge formation object of a polyfunctional polymerization nature compound. A rebound ace court layer including the bridge formation object of a polyfunctional polymerization nature compound applies a polyfunctional polymerization nature compound and the coating liquid containing a polymerization initiator on a transparence base material, and can form them by carrying out the polymerization of the polyfunctional polymerization nature compound. As a functional group, a polymerization nature partial saturation double bond is desirable. As for a polyfunctional polymerization nature compound, it is desirable that it is ester with polyhydric alcohol, an acrylic acid, or a methacrylic acid. Ethylene glycol, 1, 4-cyclohexanol, pentaerythritol, a glycerol, trimethylol propane, trimethylolethane, dipentaerythritol, 1 and 2, 4-cyclohexanol, polyurethane polyol, and polyester polyol are contained in the example of polyhydric alcohol. In these, trimethylol propane, pentaerythritol, dipentaerythritol, and polyurethane polyol are desirable. Moreover, two or more kinds of polyfunctional polymerization nature compounds may be used together.

[0017] In a rebound ace court layer, bridge formation contraction as film can be improved by adding a non-subtlety particle, and the smoothness of a paint film can be raised in it. What has a degree of hardness high as a non-subtlety particle is desirable, for example, a silicon-dioxide particle, a diacid titanium particle, a zirconium dioxide particle, and an aluminum-oxide particle are contained. It is more desirable that they are 2 thru/or 1000nm, it is desirable that they are 1 thru/or 2000nm, and it is [ as for the mean particle diameter of a non-subtlety particle, it is still more desirable that they are 5 thru/or 500nm, and ] most desirable that they are 10 thru/or 200nm. It is more desirable that it is 10 thru/or 90 mass %, it is desirable that it is 1 thru/or 99 mass [ of the whole quantity of a rebound ace court layer ] %, and it is [ as for the addition of a non-subtlety particle, it is still more desirable that it is 20 thru/or 80 mass %, and ] most desirable that it is 40 thru/or 60 mass %.

[0018] Generally, since a non-subtlety particle has bad compatibility with a binder polymer, it is difficult to be easy to destroy an

interface, to be divided as film, and to improve damage resistance only by mixing both. The compatibility of a non-subtlety particle and a polymer binder is improved by processing a non-subtlety particle by the finishing agent containing an organic segment, and this problem can be solved. A finishing agent needs to be able to form metal particles and association by one side, and to have a binder polymer and high compatibility on the other hand. As a functional group which can generate a metal and association, a metal alkoxide is desirable and can mention compounds, such as aluminum and titanium, in fact. Or the compound which has an anionic radical is desirable and it is desirable to have functional groups, such as a phosphoric acid and a sulfonic group. Moreover, it is desirable to make it join together chemically, and what introduced the vinyl nature polymerization radical etc. into the end is suitable for a binder polymer. For example, when compounding a binder polymer from the monomer which has an ethylene nature partial saturation radical as a polymerization nature machine and a cross-linking radical, it is desirable to have the ethylene nature partial saturation radical at the end of a metal alkoxide compound or an anionic compound.

[0019] Example a-1 of an example of finishing agent a aluminum content organic compound of an organometallic compound  $H_2C=CHCOOC_4H_8OAl(OC_4H_9)_2$  a-2  $H_2C=CHCOOC_3H_6OAl(OC_3H_7)_2$  a-3  $H_2C=CHCOOC_2H_4OAl(OC_2H_5)_2$  a-4  $H_2C=CHCOOC_2H_4OAl(OC_2H_4OC_2H_5)_2$  a-5  $H_2C=C(CH_3)COOC_4H_8OAl(OC_4H_9)_2$  a-6  $H_2C=CHCOOC_4H_8OAl(OC_4H_9)OC_4H_8COOCH=CH_2$  a-7  $H_2C=CHCOOC_2H_4OAl\{O(1\text{-}4\text{-}ph)CH_3\}_2$  [0020] b) Zirconium content organic compound b-1  $H_2C=CHCOOC_4H_8OZr(OC_4H_9)_3$  b-2  $H_2C=CHCOOC_3H_7OZr(OC_3H_7)_3$  b-3  $H_2C=CHCOOC_2H_4OZr(OC_2H_5)_3$  b-4  $H_2C=C(CH_3)COOC_4H_8OZr(OC_4H_9)_3$  b-5  $\{CH_2=C(CH_3)COO\}_2Zr_2(OC_4H_9)_2$  [0021] c) Titanium content organic compound c-1  $\{H_2C=C(CH_3)COO\}_3TiOC_2H_4OC_2H_4OCH_3$  c-2  $Ti\{OCH_2C(CH_2OC_2H_4CH=CH_2)_2C_2H_5\}_4$  c-3  $H_2C=CHCOOC_4H_8OTi(OC_4H_9)_3$  c-4  $H_2C=CHCOOC_3H_7OTi(OC_3H_7)_3$  c-5  $H_2C=CHCOOC_2H_4OTi(OC_2H_5)_3$  c-6  $H_2C=CHCOOSiOTi(OSiCH_3)_3$  c-7  $H_2C=C(CH_3)COOC_4H_8OTi_3(OC_4H_9)_3$  [0022] Example d-1 of an example of anionic functional-group content finishing agent d phosphoric-acid radical content organic compound  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OPO(OH)_2$  d-2  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(OH)_2$  d-3  $H_2C=CHCOOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(OH)_2$  d-4  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(OH)_2$  d-5  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPOCl_2$  d-6  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4CH\{OPO(OH)_2\}_2$  d-7  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(ONa)_2$  d-8  $H_2C=CHCOOC_2H_4OCO(1\text{-}4\text{-}ph)C_5H_{10}OPO(OH)_2$  d-9  $2(H_2C=C(CH_3)COO)CHC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO_2(OH)_2$  [0023] e) The example e-1 of a sulfonic group content organic compound  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OSO_3$  helium-2  $H_2C=C(CH_3)COOC_3H_6SO_3$  helium-3  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OSO_3$  helium-4  $(CH_3)_2H_2C=CHCOOC_2H_4OCOC_5H_{10}OSO_3$  helium-5  $H_2C=CHCOOC_{12}H_{24}(1\text{-}4\text{-}ph)SO_3H$  d-6  $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OSO_3Na$  [0024] f) example f-1 of a carboxylic-acid radical content organic compound  $H_2C=CHCOO(C_5H_{10}COO)_2$  Hf-2  $H_2C=CHCOOC_5H_{10}COOH$  f-3  $H_2C=CHCOOC_2H_4OCO(1\text{-}2\text{-}ph)COOH$  f-4  $H_2C=CHCOO(C_2H_4COO)_2$  Hf-5  $H_2C=C(CH_3)COOC_5H_{10}COOH$  f-6  $H_2C=CHCOOC_2H_4COOH$  -- ph shows a phenylene group 4 COOH here.

[0025] It is desirable to use a photopolymerization initiator for the polymerization of a polyfunctional polymerization nature compound. Acetophenones, benzophenones, MIHIRAZU benzoyl benzoate, alpha-AMIROKI SIMM ester, tetramethylthiuram monosulfide, and thioxan tons are contained in the example of a photopolymerization initiator. In addition to a photopolymerization initiator, a photosensitizer may be used. The compound of n butylamine, triethylamine, tri-n-butyl phosphine, a MIHIRAZU ketone, and a thioxan ton frame is contained in the example of a photosensitizer. As for a photopolymerization initiator, it is desirable to use it in the range of 0.1 thru/or 15 weight sections to the polyfunctional polymerization nature compound 100 weight section, and it is still more desirable to use it in the range of 1 thru/or 10 weight sections. As for a photopolymerization reaction, it is desirable after spreading of a rebound ace court layer, and desiccation to carry out by UV irradiation.

[0026] The transparence conductive layer of this invention consists of a layer containing the particle which consists of at least one or more sorts of metals fundamentally. As a particle which consists of one or more sorts of metals, metals or these alloys, such as gold, silver, copper, aluminum, iron, nickel, palladium, and platinum, are mentioned. Especially silver is desirable and the alloy of palladium and silver is still more desirable from a weatherproof viewpoint. If 5 - 30 mass % is desirable as a content of palladium, weatherability is bad when there is little palladium, and palladium increases, conductivity will fall. The metal colloid production approach which returns the water solution of the production approach of a particle or a metal salt by the low-vacuum evaporation method as the creation approach of a metal particle with reducing agents, such as amines, such as iron (II), a hydrazine, a boron hydride, and hydroxy ethylamine, is mentioned.

[0027] The mean particle diameter of these metal particle has desirable 1-100nm. Since Hayes becomes large, and the surface electrical resistance of that distribution of a particle becomes difficult and a particle layer becomes large rapidly when the mean particle diameter of these metal particle is less than 1nm at the same time the absorption of light by metal particles becomes large, for this reason the light transmittance of a particle layer falls, in exceeding 100nm, the coat which has the low resistance value of extent which can attain the purpose of this invention cannot be obtained.

[0028] A transparence conductive layer can mix a polyfunctional polymerization nature compound. Although having consisted only of a metal particle substantially was desirable as for the transparence conductive layer and it was desirable from a conductive viewpoint to have not contained a non-conductive additive, this invention person's thing it is [ the thing ] compatible in reinforcement and conductivity wholeheartedly with examination if the amount of an additive is the range of 2 thru/or 70 volume % to metal particles became clear. In addition, the amount of a polyfunctional polymerization nature compound considers a strong viewpoint, is 5 thru/or 60 volume % preferably, and is 7 thru/or 50 volume % still more preferably.

[0029] The polyfunctional polymerization nature compound added to a transparence conductive layer can use the same thing as the polyfunctional polymerization nature compound added in a rebound ace court layer, for example, can mention pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. It is more desirable than the viewpoint of adhesion amelioration that it is the same as that of the polyfunctional polymerization nature compound of a rebound ace court layer.

[0030] Formation of a metaled particle layer applies the coating which distributed the metal particle to a solution or an organic solvent etc. which makes water a subject on a rebound ace court, and produces it. For distributed stabilization of a metal particle, the solution which makes water a subject is desirable, and alcohol, such as ethyl alcohol, n-propyl alcohol, i-propyl alcohol, butyl alcohol, methyl Cellosolve, and butyl Cellosolve, is desirable as a solvent mixable with water. If 50 - 150 mg/m<sup>2</sup> is desirable and there is little coverage as metaled coverage, conductivity cannot be taken, but permeability is inferior when there is much coverage.

[0031] In order to clear the TCO guideline which the Sweden central laborer conference enacted, below 1000ohms / \*\* are required for the surface resistivity of a transparense conductive layer, and 50% or more of permeability is desirable.

[0032] an improvement in the conductivity of a transparent conductive layer, or permeability nature sake -- heat treatment -- water treatment can be carried out. The temperature of heat treatment is based on the thermal resistance of a transparense base material. When a transparense base material is a glass plate, 200-degree-C order of heat treatment temperature is desirable. Moreover, when a transparense base material is plastic film, 100 to 150 degrees C are desirable. Above 150 degrees C, deformation by the heat of plastic film tends to take place, below 100 degrees C, it will be hard to come out of the effectiveness of heat treatment, and the processing time of long duration will be needed.

[0033] The approach of heat treatment does and has the desirable processing with uniform processing a heating zone with through in the state of Webb. Residence time can be adjusted by the die length and the bearer rate of a heating zone. Moreover, although it is also possible to heat a roll-like film in the thermostat, the time setting in consideration of the variation in heat conduction is needed.

[0034] Moreover, in advance of heat treatment, heat treatment can be made still more efficient by carrying out water treatment, such as rinsing, for a transparent conductive layer. Water treatment, such as rinsing, has spreading of only the water by the usual spreading method, spreading of water specifically according to DIP coat spreading and a wire bar, etc., and has a method of otherwise pouring water on a transparent conductive layer in a spray or a shower. After pouring water on a transparent conductive layer, if needed, it can scratch with a wire bar and a rod bar, or superfluous water can be scratched with the Ayr knife.

[0035] The effectiveness over decline in the reflection factor after being able to reduce further the surface electrical resistance of the transparent conductive tub after heat treatment and, carrying out the laminating of the increment in permeability, flattening of a transparense spectrum, and the acid-resisting layer in addition by such water treatment becomes remarkable.

[0036] As for the refractive index of the transparense conductive layer of this invention, and the refractive index of at least one-layer tapetum lucidum layer (henceforth a "transparency acid-resisting layer") which has a different refractive index, it is desirable that it is smaller than 2. It is desirable that the product of a refractive index and the thickness (nm) of a transparense antireflection film goes into the range of 100-200 preferably. As these matter, the transparense oxide coat by sol gel reactions, such as organic and inorganic system compounds, such as hydrolyzate of metal alkoxides, such as organic system synthetic resin, such as polyester resin, acrylic resin, an epoxy resin, melamine resin, polyurethane resin, polyvinyl butyral resin, and ultraviolet-rays hardening resin, and silicon, or a silicone monomer, and silicone oligomer, a silica, an alumina, a titania, zirconias, or such mixture, is mentioned, for example. It is desirable because what added a silica, an alumina, etc. of a particle also raises surface hardness to radiation-curing nature resin, such as pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, or these preferably especially. Moreover, adhesion is improved by using a rebound ace court layer, a transparense conductive layer, and a common polyfunctional polymerization nature compound as above-mentioned, and it is desirable.

[0037] In order to raise the antifouling property of a different transparense acid-resisting layer from the refractive index of a transparent conductive layer, the compound containing a fluorine and/or silicon can be made to contain. A fluorine or silicon can make it unevenly distributed in a front face by adding to the transparense acid-resisting layer from which the compound which has the segment which a well-known fluorine compound and a well-known silicon compound, or a fluorine and the compound which has the block which has the silicon content section is mentioned as these compounds, and contains a segment with still more sufficient resin or metallic oxide, and compatibility, a fluorine, or silicon is desirable, and the refractive index of a transparent conductive layer differs.

[0038] As these concrete compounds, the monomer containing a fluorine or silicon, other hydrophilic properties, a block copolymer with an oleophilic monomer, or a graft copolymer is mentioned. The perfluoroalkyl radical content (meta) acrylic ester represented by hexafluoro isopropyl acrylate, heptadeca fluoro decyl acrylate, perfluoroalkyl sulfonamide ethyl acrylate, perfluoro alkylamide ethyl acrylate, etc. as a fluorine content monomer is mentioned. The monomer which has poly dimethylsiloxane and a siloxane radical by reactions, such as an acrylic acid (meta), as a silicon content monomer is mentioned. As a hydrophilic property or an oleophilic monomer, the acrylic ester (meta) of hydroxyl-group content polyester, the ester of an acrylic acid (meta), hydroxyethyl (meta) acrylate, and a polyethylene glycol etc. is mentioned to acrylic ester (meta), such as methyl acrylate, and an end. DEFENSA MCF- of acrylic oligomer which has the micro domain structure of a perfluoroalkyl chain as a commercial compound -- 300, 312, and 323 grades -- The megger fuck F-170 of a perfluoroalkyl radical and lipophilic group content oligomer, F-17, F-175 grade, The megger fuck F-171 grade (product made from Dainippon Ink Chemistry) of a perfluoroalkyl radical and hydrophilic radical content oligomer, MODIPA F-200 of the alkyl fluoride system which is the block polymer of a vinyl monomer which consists of a segment excellent in surface migration nature, and a segment which is compatible in resin, 220 and 600, 820 grades, MODIPA FS-700 of a silicon system and 710 grades (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) are mentioned.

[0039] the amount from which, as for addition of these compounds to a different transparense acid-resisting layer from the refractive index of a transparent conductive layer, a contact angle becomes 90 degrees or more by the maldistribution to a front face -- it is -- \*\*\*\*ing -- a concrete addition -- one to 50 mass [ of an acid-resisting layer ] % -- 5 - 30 mass % is still more preferably desirable. When there are few amounts, surface antifouling property is inferior, above 50 mass %, film reinforcement falls and damage resistance is inferior.

[0040] On a base material, by the well-known thin film formation approaches, such as a dipping method, the spinner method, a spray method, the roll coater method, the gravure method, and the wire bar method, production of the layered product of this invention can sequential-form each class, can be dried, and can produce the coating of each class.

[0041]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely.

[Example 1]

30% iron(II) sulfate  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (Preparation of silver palladium colloidal dispersion liquid) Addition mixing of 10% of silver nitrate and the palladium nitrate (what was mixed to mole ratios 9/1) solution is carried out at the rate of 200 ml/min at this, preparing 40% of citric acid, mixing, and holding and stirring at 20 degrees C. Rinsing was repeated according to the centrifugal separation generated after that, pure water was added so that it might finally become 3 mass %, and silver palladium colloidal dispersion liquid was prepared. The particle size of the particle size of the obtained silver colloidal particle was about 9-12nm as a result of TEM observation. The ratio of silver and palladium was the same as that of 9/1 of preparation ratios as a result of

measurement by ICP.

[0042] (Preparation of transparency conductive layer coating liquid) 2g (PETA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture, 80mg (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators, and 30mg (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers of pentaerythritol tetraacrylate and a pentaerythritol thoria chestnut rate were added to mixed liquor (methyl-isopropyl-ketone 38g, 2-butanol 38g, and methanol 19g), and it dissolved. The above-mentioned silver colloidal dispersion liquid was added to this, and the volume ratio to silver was adjusted so that it might become 5%. Ultrasonic distribution of this was carried out, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and coating liquid was prepared.

[0043] (Preparation of the coating liquid for transparency acid-resisting layers) 2g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate, 80mg (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators, 30mg (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers, and megger fuck F-173 (product made from Dainippon Ink Industry) 0.2g were added to mixed liquor (methyl-isobutyl-ketone 50g and sec-butylalcohol 50g), and it dissolved. After agitating mixture for 30 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and the coating liquid for low acid-resisting layers was prepared.

[0044] Production of an acid-resisting transparent-conductive layered product: (Formation of an acid-resisting transparent conductive layered product) After performing corona treatment to the glass plate of 1.5mm thickness, the above-mentioned silver colloid coating liquid was applied so that coverage might become 70 mg/m<sup>2</sup> with a wire bar, and it dried at 40 degrees C. Processing for 5 minutes was performed conveying in a 120-degree C heating zone, after it poured the water which sent the liquid with the pump by the spray on this silver colloid spreading side and the Ayr knife removed superfluous water. Subsequently, it applied and dried and UV irradiation of the acid-resisting layer was carried out so that it might become 90nm of thickness, and the acid-resisting transparent conductive layered product was created.

[0045] [Example 2]

(Preparation of inorganic particle dispersion liquid (M-1)) the besel of a ceramic coat -- each reagent -- the following amount measuring -- it carried out.

Cyclohexanone 337 gPM-2 (phosphoric-acid radical content methacrylate by Nippon Kayaku Co., Ltd.) 31 gAKP-G015 (alumina by Sumitomo Chemical Co., Ltd.: particle size of 15mm) 92 Detailed distribution of the g above-mentioned mixed liquor was carried out 1600 rpm in the sand mill (sand mill of 1/4G) for 10 hours. Media used 1400g of zirconia beads of 1mmphi.

[0046] (Preparation of the coating liquid for rebound ace court layers) Methanol 97g, isopropanol 163g, and methyl-isobutyl-ketone 163g were added to 116g of 43 mass % cyclohexanone dispersion liquid of the alumina particle which carried out surface treatment. 200g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate was added to mixed liquor, and it dissolved in it. 7.5g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 5.0g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers were added to the obtained solution, and it dissolved in it. After stirring mixture for 30 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and the coating liquid for rebound ace court layers was prepared.

[0047] (Formation of an acid-resisting transparent conductive layered product)  
Production of an acid-resisting transparent-conductive layered product: The wire bar was used for the acrylic board with a thickness of 2mm, it applied and dried and UV irradiation of the rebound ace court coating liquid was carried out so that it might become 8 micrometers of thickness, and the rebound ace court layer was produced. After performing corona treatment, the above-mentioned silver colloid coating liquid was applied so that coverage might become 70 mg/m<sup>2</sup> with a wire bar, and it dried at 40 degrees C. Processing for 5 minutes was performed conveying in a 120-degree C heating zone, after it poured the water which sent the liquid with the pump by the spray on this silver colloid spreading side and the Ayr knife removed superfluous water. Subsequently, it applied and dried and UV irradiation of the acid-resisting layer was carried out so that it might become 90nm of thickness, and the acid-resisting transparent conductive layered product was created.

[0048] The acid-resisting transparent conductive layered product was created completely like the example 1 except having changed into the polyethylene terephthalate film of 188-micrometer thickness as a [example 1 of comparison] transparency base material.

[0049] The front film pasted together by the front face of CRT display CPD-G200J (Sony Corp. make) of [example 3] marketing was removed, and the acrylate system binder was attached and stuck on the spreading side and opposite side of a layered product which were created in the example 1.

[0050] The acrylate system binder was attached and stuck on the spreading side and opposite side of a layered product which were created in the example 1 of a comparison like the [example 2 of comparison] example 3.

[0051] The result of having measured the property of the created layered product is shown in Table 1.

[0052]

[Table 1]

実験の種類	表面抵抗値	鉛筆硬度	スチールウール擦り
実施例 1	3 5 0	7 H	○
実施例 2	3 5 0	4 H	○
比較例 1	3 5 0	2 H	△

[0053] Each measurement was performed by the approach shown below.

(Evaluation of an antireflection film)

(1) It measured with the surface resistivity 4 terminal method surface resistivity plan ("RORESUTA GP" by Mitsubishi Chemical), and converted into the surface-electrical-resistance value.

(2) After carrying out gas conditioning of the degree-of-hardness sample of a pencil scratch test for 2 hours on the conditions of the temperature of 25 degrees C, and 60% of relative humidity, The pencil degree-of-hardness evaluation approach which JIS-K - 5400 specifies is followed using the pencil for a trial which JIS-S - 6006 specifies. A blemish (3) steel-wool test sample which



measured the value of the degree of hardness of the pencil which is not accepted at all by 9.8-N load The temperature of 25 degrees C, After carrying out gas conditioning on the conditions of 60% of relative humidity for 2 hours, it judged from the blemish after going and coming back to the steel wool of #0000 50 times by crawler-bearing-area 2 and 1.96 Ns of loads of 1cm (what, as for nothing [ a blemish ] and \*\*, a weak blemish is accepted, and, as for O, a blemish is clearly accepted in, as for generating and x).

[0054] Moreover, the evaluation result in the condition of having pasted together to the CRT display is shown in Table 2.

[0055]

[Table 2]

実験の種類	表面抵抗値	スチールウール擦り	アルコール擦り
実施例 3	3 5 0	○	○
比較例 2	3 5 0	△	△

[0056] Each measurement was performed by the approach shown below.

(Evaluation of an antireflection film)

(1) The front face of the indicating equipment which pasted the steel wool test sample together was judged from the blemish after going 50 times by the steel wool of #0000 by crawler-bearing-area 2 and 1.96 Ns of loads of 1cm (what, as for nothing [ a blemish ] and \*\*, a weak blemish is accepted, and, as for O, a blemish is clearly accepted in, as for generating and x).

(2) It judged from the blemish after going and coming back to the front face of the display which pasted the alcoholic grinding test sample together 50 times with the absorbent cotton into which isopropanol was infiltrated by crawler-bearing-area 2 and 1.96 Ns of loads of 1cm (what, as for nothing [ a blemish ] and \*\*, a weak blemish is accepted, and, as for O, a blemish is clearly accepted in, as for generating and x).

[0057] Table 1 shows that a pencil degree of hardness, adhesion, and steel wool resistance of the layered product of this invention are improving compared with the example of a comparison. Moreover, it turns out that it is possible to consider as the CRT display excellent in mechanical strength and solvent resistance by pasting this layered product together with a binder to a CRT display.

[0058]

[Effect of the Invention] Antistatic nature and electromagnetic wave electric shielding nature, and surface reflection are prevented by easy lamination, and the acid-resisting transparent conductive layered product of this invention can obtain the acid-resisting transparent conductive film of a high property excellent in especially surface mechanical strength. Therefore, the acid-resisting transparent conductive layered product which can add the mechanical strength which was excellent in addition to electromagnetic wave electric shielding, acid resisting, and a surface dirt prevention function can be supplied by carrying out a laminating to front faces, such as a cathode-ray tube and a plasma display.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-62405

(P2002-62405A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	C 0 9 F 9/00	3 0 9 A 4 F 1 0 0
G 0 2 B 1/10		H 0 1 B 5/14	A 5 C 0 3 2
G 0 9 F 9/00	3 0 9	H 0 1 J 29/89	5 E 3 2 1
H 0 1 B 5/14		H 0 5 K 9/00	V 5 G 3 0 7
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-250467(P2000-250467)

(22) 出願日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山田 司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100101719

弁理士 野口 恭弘

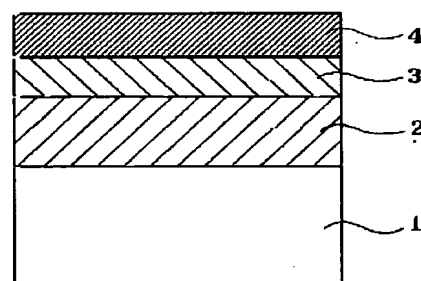
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止透明導電性積層体及びこれを形成した画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 帯電防止性、電磁波遮蔽性、反射防止性、防汚性、生産性に加えて機械特性にも優れたフェースパネルに貼り付けることの可能な反射防止透明導電性積層体を提供すること。

【解決手段】 1 mm以上の厚みの透明支持体上に、少なくとも1種以上の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する透明被膜層とを含む構成からなることを特徴とする反射防止透明導電性積層体及びこれを形成した画像表示装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1mm以上の厚みの透明支持体上に、少なくとも1種以上の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する透明被膜層とを含む構成からなることを特徴とする反射防止透明導電性積層体。

【請求項2】 透明支持体がガラス板である請求項1に記載の反射防止透明導電性積層体。

【請求項3】 透明支持体がアクリル板である請求項1に記載の反射防止透明導電性積層体。

【請求項4】 1mm以上の厚みの透明支持体上に、ハードコート層、および少なくとも1種以上の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する透明被膜層とを含む構成からなる反射防止透明導電性積層体。

【請求項5】 透明支持体がアクリル板である請求項4に記載の反射防止透明導電性積層体。

【請求項6】 該透明導電層の外層に形成された透明被膜層が多官能重合性化合物の架橋によって得られたものである請求項1ないし5いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体。

【請求項7】 ハードコート層、透明被膜層を構成する多官能重合性化合物が同一の化合物である請求項4ないし6いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体。

【請求項8】 最外層として設けられた該透明被膜層がフッ素および/またはケイ素を含有する化合物を含有する請求項1ないし7いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体。

【請求項9】 透明支持体上に設けられた透明導電層と反対面に粘着剤が設けられた請求項1ないし8いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体。

【請求項10】 画像表示面上に、請求項1ないし9いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体を形成した画像表示装置。

【請求項11】 画像表示装置が、陰極管表示装置である請求項10に記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた帯電防止効果、電磁波遮蔽効果、反射防止効果、機械特性及び防汚性に優れた反射防止透明導電性積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】TVブラウン管やコンピュータディスプレイとして用いられている陰極線管やプラズマディスプレイ等は、フェースパネル面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する他、電磁波を輻射して周囲に悪影響を及ぼすなどの問題点を有している。また陰極線管のフラット化等により、反射防止機能が必要となっ

ている。またフェースパネル面は手が触れたり、汚れを落とすことにより、擦り傷が発生しやすい問題がある。

【0003】帯電防止、電磁波遮蔽および反射防止を目的として、銀等の金属あるいはITO等の導電性金属酸化物を蒸着・スパッタ等で導電性層をフェースパネル面に直接形成させる方法が提案されているが、膜形成には真空処理や高温処理が必要であり、製造費が高価になったり、生産性に問題があった。

【0004】また、ゾルーゲル法による塗布方式の導電性薄膜の形成法も提案されているが(羽生等, National Technical Report 40, No. 1, (1994)90)、高温処理が必要であり、透明基材であるプラスチックフィルム上やハードコート上への積層は基材の変質が起こることにより、基材として使用できる素材が限定されてしまう問題があった。

【0005】導電性酸化物微粒子やコロイドを分散させた透明導電性塗料も提案されているが(特開平6-344489、特開平7-268251)、得られた透明導電性層の導電性が低い問題があった。

【0006】さらに、導電性をあげるため、金属微粒子からなる透明導電膜が提案されるようになってきた(特開昭63-160140、特開平9-55175)。また、透明導電膜上にテトラエトキシシラン等の反射防止塗料を塗布することにより低反射透明導電膜を形成する方法が提案されている(特開平10-142401)。透明基材の上に金属微粒子を塗布しただけでは機械強度が弱いという問題や、テトラエトキシシラン等の反射防止塗料は長時間の高温熱処理が必要であり、ゾルーゲル法による反射防止層の積層は透明基材の使用が限られてしまう問題が生じてしまい、上記低反射透明導電膜の形成方法ではガラスフェースパネルに直接塗布することしかできないという問題があった。

【0007】そこで、設備投資が大きく、高温処理が必要なフェースパネル前面に直接塗膜を形成させる方法に対し、基材に薄膜を形成したものを張り付ける方法も提案されている(瀧等, National Technical Report, 42, No. 3 (1996)264-268)。

【0008】これらの薄膜の形成方法は、ITO等の導電性金属酸化物を蒸着・スパッタ等で導電性層を形成させる方法であり、膜形成には真空処理が必要であり、製造費が高価になったり、生産性に問題があった。

【0009】これらの課題を解決するため、透明基材上に、少なくとも1種以上の金属からなる微粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する少なくとも1層の透明被膜層と、最外層に形成された防汚層とを含む構成からなる低反射透明導電性積層体を開発してきたが、まだ機械特性、特に鉛筆引っ掻き試験などの表面硬度に関わる特性が十分ではなかった。TVブラウン管や

コンピュータディスプレイとして用いられている陰極線管やプラズマディスプレイ等のフェースパネル表面に付着した埃や汚れをふき取ったり、表面を硬いもので擦ったりした時に傷が発生することが起こる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、帯電防止性、電磁波遮蔽性、反射防止性、防汚性、生産性に加えて機械特性にも優れたフェースパネルに貼り付けることのできる反射防止透明導電性積層体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、(1) 1mm以上の厚みの透明支持体上に、少なくとも1種以上の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する透明被膜層とを含む構成からなることを特徴とする反射防止透明導電性積層体、(2) 透明支持体がガラス板である(1)に記載の反射防止透明導電性積層体、(3) 透明支持体がアクリル板である(1)に記載の反射防止透明導電性積層体、(4) 1mm以上の厚みの透明支持体上に、ハードコート層、および少なくとも1種以上の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率の透明被膜層とを含む構成からなる反射防止透明導電性積層体、(5) 透明支持体がアクリル板である(4)に記載の反射防止透明導電性積層体、(6) 該透明導電層の外層に形成された透明被膜層が多官能重合性化合物の架橋によって得られたものである(1)ないし(5)いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体、(7) ハードコート層、透明被膜層を構成する多官能重合性化合物が同一の化合物である

(4)ないし(6)いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体、(8) 最外層として設けられた該透明被膜層がフッ素および/またはケイ素を含有する化合物を含有する(1)ないし(7)いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体、(9) 透明支持体上に設けられた透明導電層と反対面に粘着剤が設けられた(1)ないし(8)いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体、(10) 画像表示面上に、(1)ないし(9)いずれか1つに記載の反射防止透明導電性積層体を形成した画像表示装置、(11) 画像表示装置が、陰極管表示装置である(10)に記載の画像表示装置、により解決されることがわかり本発明に至ったものである。

【0012】本発明の反射防止透明導電性積層体を、TVブラウン管やコンピュータディスプレイとして用いられている陰極線管やプラズマディスプレイ等の表面に直接ラミネートすることにより、PVD法やCVD法を用いる従来の導電性被膜の形成技術やフェースパネル等に直接導電性被膜等を塗布する方法に比べ、設備も工程も格段に簡易化することができ、さらに、表面機械特性特に

鉛筆引っ掻き試験に対する耐性を向上させることが可能となる。また、本積層体を液晶ディスプレイに直接貼合することで、液晶ディスプレイの表面機械特性、反射特性を改善することが可能である。

【0013】

【発明の実施の形態】本積層体は、金属微粒子からなる透明導電層が積層されているので導電性であり、帯電が防止されると共に、陰極線管等から輻射される電磁波を効果的に遮断することができ、さらに反射防止層により外部からの反射光を低下させることができる。最外層に設けた防汚層により、積層体の汚れを防止することができる。

【0014】本発明に用いられる透明基板としては、ガラス板を用いることが好ましい。またはプラスチックフィルムを用いることも好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーの例には、セルロースエステル(例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート)、ポリスチレン(例、シンジオタクチックポリスチレン)、ポリオレフィン(例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。これらの中でも、トリアセチルセルロース、ポリカーボネートおよびポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4ないし1.7であることが好ましい。

【0015】この透明支持体の厚さは耐傷性の観点から1mm以上が好ましい。より好ましくは厚さ1~10mmである。厚過ぎると光透過率が低下するとともにコストがかさむため好ましくない。この透明基材は、所望により着色又は蒸着されていてもよく、また紫外線吸収剤を含んでいてもよい。さらに、その表面に設けられる層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、グロー放電処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられる。更に、一層以上の下塗り層を設けることができる。下塗り層の素材としては塩化ビニル、塩化ビニリデン、

ブタジエン、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエステル等の共重合体或いはラテックス、ゼラチン等の水溶性ポリマーなどが挙げられる。

【0016】ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与する機能を有する。ハードコート層は、多官能重合性化合物の架橋体を含む。多官能重合性化合物の架橋体を含むハードコート層は、多官能重合性化合物と重合開始剤を含む塗布液を透明支持体上に塗布し、多官能重合性化合物を重合させることにより形成できる。官能基としては、重合性不飽和二重結合が好ましい。多官能重合性化合物は、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1, 4-シクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4-シクロヘキサノール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。これらの中では例えば、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。また、二種類以上の多官能重合性化合物を併用してもよい。

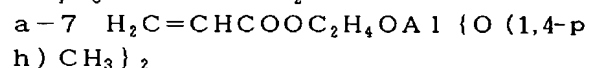
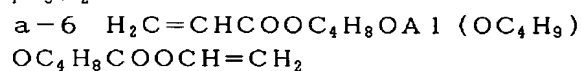
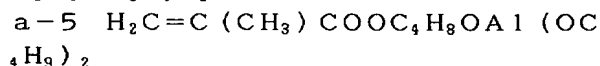
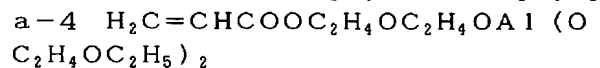
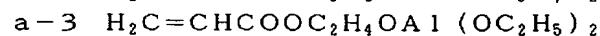
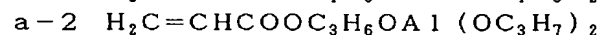
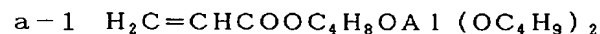
【0017】ハードコート層に、無機微粒子を添加することで膜としての架橋収縮率を改良し塗膜の平面性を向上させることができる。無機微粒子としては硬度が高いものが好ましく、例えば、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子が含まれる。無機微粒子の平均粒子径は、1ないし2000nmであることが好ましく、2ないし1000nmであることがより好ましく、5ないし500nmであることがさらに好ましく、10ないし200nmであることが最も好ましい。無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全量の1ないし99質量%であることが好ましく、10ないし90質量%であることがより好ましく、20ないし80質量%であることがさらに好ましく、40ないし60質量%であることが最も好ましい。

【0018】一般に無機微粒子はバインダーポリマーとの親和性が悪いいため単に両者を混合するだけでは界面が破壊しやすく、膜として割れ、耐傷性を改善することは困難である。無機微粒子を有機セグメントを含む表面処理剤で処理することで無機微粒子とポリマーバインダーとの親和性は改良されこの問題は解決できる。表面処理剤は一方で金属粒子と結合を形成し得、他方でバインダーポリマーと高い親和性を有することが必要である。金属と結合を生成し得る官能基としては、金属アルコキシドが好ましく、実際にはアルミニウム、チタニウム等の化合物を挙げることができる。あるいは、アニオン性基を有する化合物が好ましく、リン酸、スルホン酸基等の官能基を有することが好ましい。またバインダーポリマーとは化学的に結合させることが好ましく、末端にビニル性重合基等を導入したものが好適である。例えば、エ

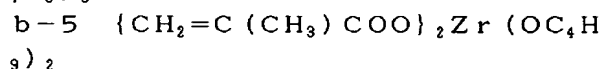
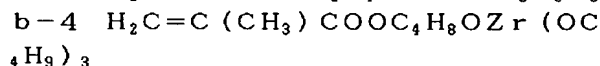
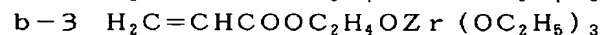
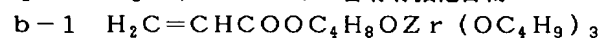
チレン性不飽和基を重合性基および架橋性基として有するモノマーからバインダーポリマーを合成する場合は、金属アルコキシド化合物またはアニオン性化合物の末端にエチレン性不飽和基を有していることが好ましい。

【0019】有機金属化合物の表面処理剤例

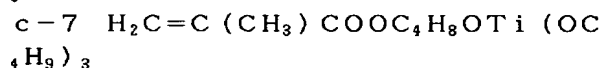
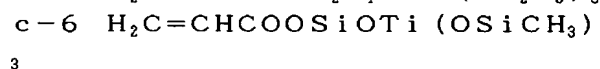
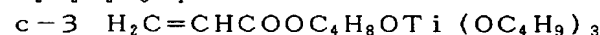
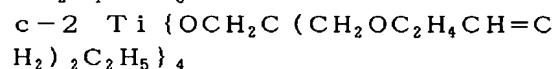
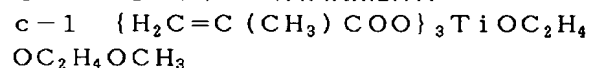
a) アルミニウム含有有機化合物例



【0020】b) ジルコニウム含有有機化合物

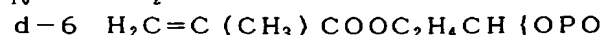
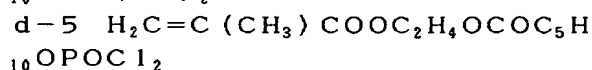
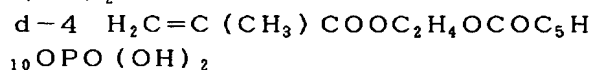
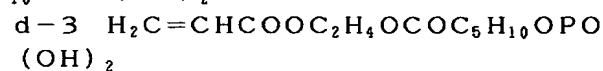
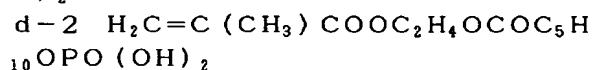
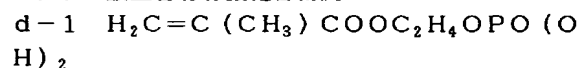


【0021】c) チタン含有有機化合物



【0022】アニオン性官能基含有表面処理剤例

d) リン酸基含有有機化合物例



(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

d-7  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OPO}(\text{ONa})_2$

d-8  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OCO}(1,4\text{-ph})\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OPO}(\text{OH})_2$

d-9  $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OPO}(\text{OH})_2$

【0023】e) スルホン酸基含有有機化合物例

e-1  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$

e-2  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$

e-3  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OSO}_3\text{H}$

e-4  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OSO}_3\text{H}$

e-5  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_{12}\text{H}_{24}(1,4\text{-ph})\text{SO}_3\text{H}$

d-6  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OSO}_3\text{Na}$

【0024】f) カルボン酸基含有有機化合物例

f-1  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOO}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2\text{H}$

f-2  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_5\text{H}_{10}\text{COOH}$

f-3  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OCO}(1,2\text{-ph})\text{COOH}$

f-4  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_2\text{H}$

f-5  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH})\text{COOC}_5\text{H}_{10}\text{COOH}$

f-6  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{COOH}$

ここでphはフェニレン基を示す。

【0025】多官能重合性化合物の重合には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーズベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーズケトンおよびチオキサントン骨格の化合物が含まれる。光重合開始剤は、多官能重合性化合物100重量部に対して、0.1ないし15重量部の範囲で使用する事が好ましく、1ないし10重量部の範囲で使用する事がさらに好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。

【0026】本発明の透明導電層は、基本的には少なくとも1種以上の金属からなる微粒子を含有する層からなる。1種以上の金属からなる微粒子としては、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、パラジウム、プラチナ等の金属あるいはこれらの合金が挙げられる。特に銀が好ましく、さらに耐候性の観点からパラジウムと銀の合金が好ましい。パラジウムの含有量としては5~30質量%が好ましく、パラジウムが少ないと耐候性が悪

く、パラジウムが多くなると導電性が低下する。金属微粒子の作成方法としては、低真空蒸発法による微粒子の作製方法や金属塩の水溶液を鉄(II)、ヒドラジン、ボロンハイドライド、ヒドロキシエチルアミン等のアミン等の還元剤で還元する金属コロイド作製方法が挙げられる。

【0027】これら金属微粒子の平均粒径は1~100nmが好ましい。100nmを越える場合には、金属粒子による光の吸収が大きくなり、このために粒子層の光透過率が低下すると同時にヘイズが大きくなり、また、これら金属微粒子の平均粒径が1nm未満の場合には微粒子の分散が困難になること、微粒子層の表面抵抗が急激に大きくなるため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する被膜を得ることができない。

【0028】透明導電層は多官能重合性化合物を混合することができる。透明導電層は実質的に金属微粒子のみからなることが好ましく、非導電性の添加物を含有しないことが導電性の観点から好ましいが、本発明者の鋭意検討により添加物の量が金属粒子に対して2ないし70体積%の範囲であれば強度と導電性を両立できることが判明した。尚、多官能重合性化合物の量は強度の観点を加味して好ましくは5ないし60体積%であり、更に好ましくは7ないし50体積%である。

【0029】透明導電層に添加する多官能重合性化合物はハードコート層に添加する多官能重合性化合物と同様のものを用いることができ、例えばペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。密着改良の観点よりハードコート層の多官能重合性化合物と同一のものであることが好ましい。

【0030】金属の微粒子層の形成は、金属微粒子を水を主体とする溶液あるいは有機溶剤等に分散した塗料をハードコート上に塗布して作製する。金属微粒子の分散安定化のためには水を主体とする溶液が好ましく、水と混合できる溶剤としてはエチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、ブチルアルコール、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のアルコールが好ましい。金属の塗布量としては、50~150mg/m<sup>2</sup>が好ましく、塗布量が少ないと導電性が取れず、塗布量が多いと透過性が劣る。

【0031】透明導電層の表面抵抗率は、スウェーデン中央労働者協議会が制定したTCOガイドラインをクリアするため1000 $\Omega/\square$ 以下が必要であり、透過率は50%以上が好ましい。

【0032】透明導電性層の導電性や透過率性の向上のため、熱処理や水処理することができる。熱処理の温度は、透明支持体の耐熱性による。透明支持体がガラス板の場合は熱処理温度は200℃前後が好ましい。また、透明支持体がプラスチックフィルムの場合には100℃から150℃が好ましい。150℃以上ではプラスチック

クフィルムの熱による変形が起こりやすく、100℃以下では熱処理の効果が出難く、長時間の処理時間が必要になってしまう。

【0033】熱処理の方法は、ウェブ状態で加熱ゾーンを通しながら処理することが均一な処理ができて好ましい。加熱ゾーンの長さや搬送速度で滞在時間を調節することができる。またロール状のフィルムを高温槽中で加熱することも可能であるが、熱伝導のバラツキを考慮した時間設定が必要になる。

【0034】また、熱処理に先立ち、透明導電性層を水洗等の水処理をすることで熱処理をさらに効率良くすることができる。水洗等の水処理は、通常の塗布方式による水だけの塗布、具体的にはディップコート塗布、ワイヤーバーによる水の塗布等があり、他にはスプレーやシャワーで水を透明導電性層に掛ける方法がある。透明導電性層に水をかけた後、過剰の水は必要に応じて、ワイヤーバー、ロッドバーで掻き取ったり、エアナイフで掻き取ることができる。

【0035】これらの水処理により、熱処理後の透明導電性層の表面抵抗をさらに低下させることができ、加えて透過率の増加、透過スペクトルの平坦化、反射防止層を積層した後の反射率の低下に対する効果が顕著になる。

【0036】本発明の透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する少なくとも1層の透明被膜層（以下「透明性反射防止層」ともいう。）の屈折率は、2よりも小さいことが好ましい。好ましくは屈折率と透明反射防止膜の厚み（nm）との積が100～200の範囲に入ることが好ましい。これらの物質としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、紫外線硬化樹脂などの有機系合成樹脂、ケイ素などの金属アルコキシドの加水分解物、またはシリコンモノマー、シリコンオリゴマーなどの有機・無機系化合物、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア或いはこれらの混合物等のゾル・ゲル反応による透明酸化物被膜が挙げられる。特に好ましくは、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の放射線硬化性樹脂あるいはこれらに微粒子のシリカやアルミナ等を添加したものが表面硬度も上げることで好ましい。また、前述の通りハードコート層、透明導電層と共通の多官能重合性化合物を用いることで密着が改良され好ましい。

【0037】透明導電性層の屈折率と異なる透明反射防止層の防汚性を向上させるために、フッ素および/またはケイ素を含有する化合物を含有させることができる。これらの化合物としては、公知のフッ素化合物やケイ素化合物、あるいはフッ素とケイ素含有部を有するブロックを有する化合物が挙げられ、さらに樹脂あるいは金属酸化物等と相溶性の良いセグメントとフッ素あるいはケ

イ素を含有するセグメントとを有する化合物が好ましく、透明導電性層の屈折率の異なる透明反射防止層へ添加することで、表面にフッ素あるいはケイ素が偏在させることができる。

【0038】これらの具体的な化合物としては、フッ素あるいはケイ素を含有するモノマーと他の親水性あるいは親油性のモノマーとのブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体が挙げられる。フッ素含有モノマーとしてはヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、パーフルオロアルキルスルホンアミドエチルアクリレート、パーフルオロアルキルアミドエチルアクリレート等に代表されるパーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。ケイ素含有モノマーとしてはポリジメチルシロキサンと（メタ）アクリル酸等の反応によるシロキサン基を有するモノマーが挙げられる。親水性あるいは親油性のモノマーとしては、メチルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル、末端に水酸基含有ポリエステルと（メタ）アクリル酸のエステル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールの（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。市販の化合物としては、パーフルオロアルキル鎖のマイクロドメイン構造を有するアクリル系オリゴマーのデフェンサMCF-300、312、323等、パーフルオロアルキル基・親油性基含有オリゴマーのメガファックF-170、F-17、F-175等、パーフルオロアルキル基・親水性基含有オリゴマーのメガファックF-171等（大日本インキ化学(株)製）や、表面移行性に優れたセグメントと樹脂に相溶するセグメントよりなるビニルモノマーのブロックポリマーであるフッ化アルキル系のモディパーF-200、220、600、820等、シリコン系のモディパーFS-700、710等（日本油脂(株)製）が挙げられる。

【0039】透明導電性層の屈折率と異なる透明反射防止層へのこれらの化合物の添加は、表面への偏在により、例えば接触角が90°以上になる量であれば良く、具体的な添加量は、反射防止層の1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%が好ましい。量が少ないと表面の防汚性が劣り、50質量%以上では膜強度が低下し、耐傷性が劣る。

【0040】本発明の積層体の作製は、基材上に各層の塗料をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、グラビア法、ワイヤーバー法等の公知の薄膜形成方法で各層を順次形成、乾燥して作製することができる。

【0041】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明する。

【実施例1】

（銀パラジウムコロイド分散液の調製）30%硫酸鉄

(II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、40%のクエン酸を調製、混合し、20℃に保持、攪拌しながらこれに10%の硝酸銀と硝酸パラジウム（モル比9/1に混合したもの）溶液を200ml/minの速度で添加混合し、その後生成した遠心分離により水洗を繰り返し、最終的に3質量%になるように純水を加え、銀パラジウムコロイド分散液を調製した。得られた銀コロイド粒子の粒径はTEM観察の結果、粒径は約9~12nmであった。ICPによる測定の結果、銀とパラジウムの比は9/1の仕込み比と同一であった。

【0042】（透明導電層塗布液の調製）ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートの混合物（PETA、日本化薬（株）製）2gと光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）80mgおよび光増感剤（カヤキュアDET-X、日本化薬（株）製）30mgをメチルイソプロピルケトン38g、2-ブタノール38g、メタノール19gの混合液に加えて溶解した。これに前述の銀コロイド分散液を加え、銀に対する体積比を5%となるように調整した。これを超音波分散し孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して塗布液を調製した。

【0043】（透明性反射防止層用塗布液の調製）ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリ

シクロヘキサノン

PM-2（日本化薬（株）製リン酸基含有メタアクリレート）

AKP-G015（住友化学工業（株）製アルミナ：粒径15nm）92 g

上記混合液をサンドミル（1/4Gのサンドミル）にて1600rpm、10時間微細分散した。メディアは1mmφのジルコニアビーズを1400g用いた。

【0046】（ハードコート層用塗布液の調製）表面処理したアルミナ微粒子の43質量%シクロヘキサノン分散液116gに、メタノール97g、イソプロパノール163gおよびメチルイソブチルケトン163gを加えた。混合液に、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）200gを加えて溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）7.5gおよび光増感剤（カヤキュアDET-X、日本化薬（株）製）5.0gを加えて溶解した。混合物を30分間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用塗布液を調製した。

【0047】（反射防止透明導電性積層体の形成）反射防止透明導電性積層体の作製：2mmの厚みのアクリル板にワイヤーバーを用いてハードコート塗布液を層厚8μmになるように塗布・乾燥し、紫外線照射しハードコート層を作製した。コロナ処理を施した後、上記銀コロイド塗布液をワイヤーバーで塗布量が70mg/m

スリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）2gと光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）80mg、光増感剤（カヤキュアDET-X、日本化薬（株）製）30mg及びメガファックF-173（大日本インキ工業（株）製）0.2gをメチルイソブチルケトン50g、2-ブチルアルコール50gの混合液に加えて溶解した。混合物を30分間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して低反射防止層用塗布液を調製した。

【0044】（反射防止透明導電性積層体の形成）反射防止透明導電性積層体の作製：1.5mm厚みのガラス板にコロナ処理を施した後、上記銀コロイド塗布液をワイヤーバーで塗布量が70mg/m<sup>2</sup>になるように塗布し、40℃で乾燥した。この銀コロイド塗布面に、ポンプで送液した水をスプレーでかけ、エアナイフで過剰の水を除去した後、120℃の加熱ゾーンで搬送しながら、5分の処理を行った。次いで、反射防止層を膜厚90nmになるように塗布・乾燥し、紫外線照射し、反射防止透明導電性積層体を作成した。

【0045】〔実施例2〕

（無機粒子分散液（M-1）の調製）セラミックコート

のベッセルに各試薬を以下の量計量した。

337 g

31 g

になるように塗布し、40℃で乾燥した。この銀コロイド塗布面に、ポンプで送液した水をスプレーでかけ、エアナイフで過剰の水を除去した後、120℃の加熱ゾーンで搬送しながら、5分の処理を行った。次いで、反射防止層を膜厚90nmになるように塗布・乾燥し、紫外線照射し、反射防止透明導電性積層体を作成した。

【0048】〔比較例1〕透明支持体として188μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに変更した以外は実施例1と全く同様にして反射防止透明導電性積層体を作成した。

【0049】〔実施例3〕市販の陰極線管表示装置CPD-G200J（ソニー（株）製）の表面に貼合された前面フィルムを剥がし、実施例1で作成した積層体の塗布面と反対面にアクリレート系粘着剤を付けて貼り付けた。

【0050】〔比較例2〕実施例3と同様にして比較例1で作成した積層体の塗布面と反対面にアクリレート系粘着剤を付けて貼り付けた。

【0051】作成した積層体の特性を測定した結果を表1に示す。

【0052】

【表1】



実験の種類	表面抵抗値	鉛筆硬度	スチールウール擦り
実施例 1	350	7H	○
実施例 2	350	4H	○
比較例 1	350	2H	△

【0053】各測定は以下に示す方法で行った。

(反射防止膜の評価)

(1) 表面抵抗率

4端子法表面抵抗率計(三菱化学(株)製「ロレスタG P」)で測定し、表面抵抗値に換算した。

(2) 鉛筆引っ掻き試験の硬度

サンプルを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、9.8Nの加重にて傷が全く認められない鉛筆の硬度の値を測定した

(3) スチールウール試験

サンプルを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、#0000のスチールウールを接地面積1cm<sup>2</sup>、加重1.96Nにて50往復した後の傷で判定した(○は傷がなし、△は弱い傷が発生、×は傷が明らかに認められるもの)。

【0054】また、陰極線管表示装置に貼合した状態での評価結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

実験の種類	表面抵抗値	スチールウール擦り	アルコール擦り
実施例 3	350	( )	○
比較例 2	350	△	△

【0056】各測定は以下に示す方法で行った。

(反射防止膜の評価)

(1) スチールウール試験

サンプルを貼合した表示装置の表面を、#0000のスチールウールで接地面積1cm<sup>2</sup>、加重1.96Nにて50往復した後の傷で判定した(○は傷がなし、△は弱い傷が発生、×は傷が明らかに認められるもの)。

(2) アルコール擦り試験

サンプルを貼合した表示装置の表面を、イソプロパノールをしみこませた脱脂綿にて接地面積1cm<sup>2</sup>、加重1.96Nで50往復した後の傷で判定した(○は傷がなし、△は弱い傷が発生、×は傷が明らかに認められるもの)。

【0057】表1より、本発明の積層体は比較例に比べて、鉛筆硬度、密着、スチールウール耐性が向上していることがわかる。また、本積層体を陰極線管表示装置に粘着剤で貼合することで、機械強度、耐溶剤性に優れた陰極線管表示装置とすることが可能であることがわかる。

【0058】

【発明の効果】本発明の反射防止透明導電性積層体は、簡単な層構成により帯電防止性および電磁波遮蔽性、表面反射が防止されており、特に表面の機械強度に優れた高特性の反射防止透明導電性フィルムを得ることが可能である。従って、陰極線管やプラズマディスプレイ等の表面に積層することにより、電磁波遮蔽、反射防止、表面の汚れ防止機能に加え優れた機械強度を付加できる反射防止透明導電性積層体を供与できる。

【図面の簡単な説明】

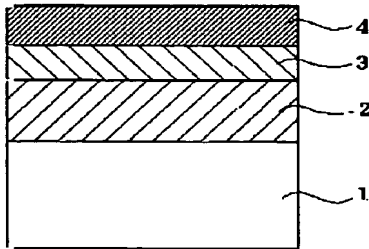
【図1】本発明の一実施形態である反射防止透明導電性積層フィルムの断面図を示す。

【図2】本発明の一実施形態である反射防止透明導電性積層フィルムの断面図を示す。

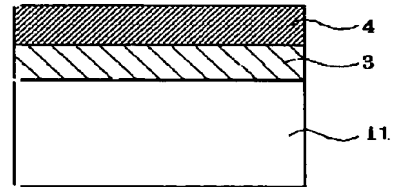
【符号の説明】

- 1 透明支持体(アクリル板)
- 2 ハードコート層
- 3 透明導電層
- 4 透明被膜層
- 11 透明支持体(ガラス板)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 J 29/89

H 0 5 K 9/00

識別記号

F I

G 0 2 B 1/10

(参考)

A 5 G 4 3 5

Z

Fターム(参考) 2K009 AA02 AA15 BB02 BB14 BB24  
 BB28 CC03 CC09 CC14 CC24  
 CC26 CC35 CC42 EE00 EE03  
 EE05  
 4F100 AA17B AA17H AA33B AA33H  
 AB01B AB01H AB24B AB24H  
 AG00A AH05C AH06C AK25A  
 AK25B AK25C AR00A AR00B  
 AR00C AR00D AR00E BA03  
 BA04 BA07 BA10A BA10C  
 BA10E BA26 BA27 CA23B  
 CA30B CA30C DE01B DE01H  
 EH46 GB41 JD08 JG01B  
 JK01 JK12 JK12D JL06  
 JL13E JN01A JN01B JN01C  
 JN06 JN18B JN18C YY00A  
 5C032 AA01 AA07 EF01 EF05 EF07  
 5E321 AA04 BB23 GG05 GH01  
 5G307 FA01 FA02 FB02 FC10  
 5G435 AA00 AA08 BB02 BB06 FF01  
 GG32 GG33 HH02 HH03 HH12  
 KK07